

**WEST**

Generate Collection

Print

L1: Entry 58 of 60

File: DWPI

Jan 26, 1989

DERWENT-ACC-NO: 1989-072688  
DERWENT-WEEK: 198910  
COPYRIGHT 2003 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Polycarbonate diol having controlled urethanation reactivity - is prepd. by heating polycarbonate diol with water

PRIORITY-DATA: 1987JP-0180100 (July 21, 1987)

## PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 01024830 A	January 26, 1989		005	
JP 94053794 B2	July 20, 1994		003	C08G064/40

INT-CL (IPC): C08G 18/44; C08G 63/62; C08G 64/40; C09D 3/72; C09D 169/00; C09D 175/04; C09J 3/16; C09J 169/00; C09J 175/04

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 01024830A

## BASIC-ABSTRACT:

Polycarbonate diol is prepd. by heating starting polycarbonate diol together with water. The polycarbonate diol is prepd. by heating a carbonate ester (e.g., dimethyl-, diethyl-, ethylene-, propylene- or diphenyl carbonate, etc.) with 2-10C linear or cyclic diol (e.g., 1,4-butane diol, 1,6-hexane diol, methyl pentane diol, cyclohexane dimethanol, etc.) to ester-interchange react and condensation polymerise to provide polycarbonate polyol having mol. wt. = 500-4000.

100 pts. wt. polycarbonate diol is heated together with 0.01-5 pts. wt. water added directly to the polycarbonate diol or by blowing moistened N2 or air at 70-160 deg. C for 1-24 hr.

USE/ADVANTAGE - The process provides polycarbonate diol having controlled urethanating reactivity to facilitate the quality control and process control in applications using polyurethane.

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭64-24830

⑪ Int. Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	⑬ 公開 昭和64年(1989)1月26日
C 08 G 63/62	NPY	6904-4J	
18/44	NDW	7602-4J	
C 09 D 3/72	PHQ	7224-4J	
C 09 J 3/16	JFB	6681-4J	審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 ポリカーボネートジオールの製造方法

⑮ 特 願 昭62-180100

⑯ 出 願 昭62(1987)7月21日

⑰ 発 明 者 青 山 真 理 愛知県名古屋市港区船見町1丁目1番地 東亜合成化学工業株式会社研究所内

⑱ 発 明 者 奥 村 学 愛知県名古屋市港区船見町1丁目1番地 東亜合成化学工業株式会社研究所内

⑲ 発 明 者 吉 田 照 雄 愛知県名古屋市港区船見町1丁目1番地 東亜合成化学工業株式会社研究所内

⑳ 出 願 人 東亜合成化学工業株式会社 東京都港区西新橋1丁目14番1号

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

ポリカーボネートジオールの製造方法

## 2. 特許請求の範囲

ポリカーボネートジオールを水の存在下に加熱する事を特徴とするウレタン化反応<sup>(特)</sup>の低減されたポリカーボネード<sup>(ジオール)</sup>の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## イ) 発明の目的

「産業上の利用分野」

本発明はエラストマー、接着剤、塗料その他の種々の分野で広く利用されているポリウレタンの原料として優れた性能を有する低減されたウレタン化反応性を示すポリカーボネートジオールの製法に関するものであり、本発明で製造されたポリカーボネートジオールはポリウレタンを使用している業界において広範に利用され得るものである。

「従来技術」

ポリエステル系ジオール、ポリエーテル系ジ

オール等のジオール類とジイソシアネートの反応によりウレタンを製造する際に、その反応を促進する要因として水分、ジオール製造用原料及び低分子量化合物、錫又はチタン等を含有する有機金属化合物触媒、アルカリ、アミン等が又反応を遅延させる要因としてオキシ酸、リン酸、p-トルエンスルホン酸等の酸分が知られている(岩田敬治著、ポリウレタン樹脂P7~44)。

「発明が解決しようとする問題点」

一般的なエラストマー用ポリウレタン樹脂は、所定量のジオールとジフェニルメタンジイソシアネート、トリジンジイソシアネート等のジイソシアネートを所定温度で反応させた後粉砕等によりペレット化後成形加工される。この際、ジオールとジイソシアネートの反応性即ちウレタン化反応性が大きすぎると、ウレタン化反応器内で反応が進みすぎ、反応器から取り出す事が困難となる場合があり、その様な際にはウレタン化反応性を低減させる必要がある。このウ

レタン化反応性を減少させる方法として知られているのは上述の如く、有機又は無機の酸分の添加法のみである。しかしこれら酸分を添加すると、得られたポリウレタン樹脂が着色して、外観を損ねたり、耐熱性、耐寒性、耐水性、風合等の所望される物性の低下をきたす恐れがあり、ポリウレタン樹脂の本来有して用途にも制限が加えられるという問題を発生させる。

本発明は、ポリカーボネートジオールがジイソシアネートと反応してウレタン化する際の反応性を低減させる際に、添加物による着色、尿素結合、ビューレット、アロファネート等の副生物の生成も無く、容易に、かつ経済的に反応の遅延化を可能にする方法について本発明者等は鋭意検討を行った。

#### ロ) 発明の構成

「問題点を解決するための手段」

本発明者等は、ジイソシアネートと反応してウレタン化する際の反応性、すなわちウレタン化反応性が大きいポリカーボネートジオールを、

水の共存下に加熱することにより、その反応性を減少させ得ることを見出して本発明を完成した。

すなわち、本発明はポリカーボネートジオールを水の存在下に加熱する事の特徴とするウレタン化反応性の低減されたポリカーボネートジオールの製造方法に関するものである。

本発明の方法によれば、添加剤に起因する品質低下、用途の制限を受けることの、所望のウレタン化反応性を有するポリカーボネートジオールを再現性良く、効率的にかつ容易に製造することができるのである。

#### 製造条件

本発明に使用されるポリカーボネートジオールは製造原料、製造方法等からの何ら制限も受けない。すなわち原料としては炭酸根を有する直鎖／環状脂肪族化合物、芳香族化合物いづれでも良く、例えば炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、炭酸ジフェニル等々であり、もう一方の原

3

料であるジオールとしては炭素数2～10個程度の鎖状又は環状脂肪族化合物例えば1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、メチルペンタンジオール、シクロヘキサジメタノール等々が一般的に用いられる。これら炭酸エステルとジオールを加熱してエステル交換、縮合させることによって、分子量500～4000のポリカーボネートジオールが得られる(特公昭46-42384号、特開昭51-83693号、特開昭51-144492号、特開昭52-132096号、特開昭55-56124号他)。

本発明において、加熱時に存在させる水は、製造しようとするポリカーボネートジオールに直接水を添加することによっても、又水分を含む溶媒、空気等を吹き込む等によって供給することができ、更に大気開放下、加熱するだけでも十分に供給し得る。

存在させる水の量は、ポリカーボネートジオール100重量部に対して、0.01～5重量部

5

4

が好ましく、更に好ましくは0.05～1部である。存在する水の量が0.01部より少いと、効率的にウレタン化反応性を減少させる事が困難となる事による。又水の量が5部以上となると、後述の脱水工程において、より多くのエネルギーが必要となり好ましくない。

加熱温度及び時間は所望とするウレタン化反応性により、又、存在させる水の量により異なるが、通常70～160℃/1～24時間、更に好ましくは、100～140℃/2～16時間である。70℃より低い温度では、ウレタン化反応性への影響がほとんど無く、効果が少なく、又、160℃より高い温度では水を存在させてもウレタン化反応性が逆に促進される恐れがある。

本発明の製造方法で得られたポリカーボネートジオールに存在する水は、ウレタン化反応において、好ましくない尿素結合を形成するため、脱水する必要がある。この脱水方法は減圧下加熱脱水する方法が最適であり、80～150℃

6

／1～300 Torr が望ましい。加熱脱水以外にも、モレキュラーシーブ、5 塩化リン等の脱水剤の使用も考えられるが、これら脱水剤添加による好ましくない副反応の生成、脱水剤の分離及び分離の不完全性による得られたポリウレタン樹脂の品質低下等をもたらす事が予想され好ましくない。

脱水は可能な限り完全に行う事が必要であるが残存水分は、ポリカーボネートジオール100重量部に対し、0.1重量部以下が好ましく、更に好ましくは0.05部以下が望ましい。

本発明の製造方法により得られたポリカーボネートジオールは、脱水後そのまま容器に充填しても良いし、常温固体の場合にはフレーカーにてフレーク状にして充填しても良い。

又、貯蔵保管中には吸湿することが無いように密栓、更に好ましくは窒素等の不活性ガスで封入する事が好ましい。

#### 「作用」

本発明は、ウレタン化反応性の低減化が水の

存在下に加熱することより行えるという事を見出してなされたものであるが何故本発明の効果が得られるかは不明である。但し水の存在下に加熱をしないとウレタン化反応性に何ら影響を及ぼさない事から、水の存在下に加熱する事によりポリカーボネート中の不純物に何らかの变化が起っているものと推定される。

#### 「実施例」

以下実施例を示す。

#### 実施例及び比較例

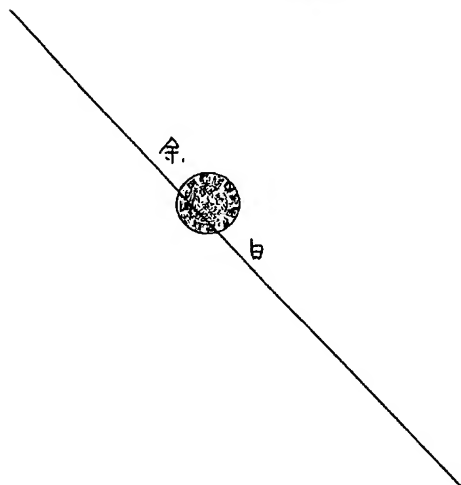
攪拌機、温度計、空気冷却管必要に依りガス供給管を備えた1ℓ硝子製フラスコに表1の如くポリカーボネートジオール750部及び水を加え、所定温度で所定時間加熱した。加熱後120℃、50 Torr で脱水し、水分0.05重量部以下である事を確認して、ウレタン化反応性試験用試料とした。試験結果も表1に併せてまとめた、なお№3,4は比較のためのものである。

#### ○ウレタン化反応性試験法

7

8

分子量既知のポリカーボネートジオール200部を70℃に保ち、ジフェニルメタンジイソシアネートをポリカーボネートジオールに対し当量秤量し、80℃に加熱した後上記ポリカーボネートジオールに攪拌下添加する。ウレタン化反応による温度上昇及び粘度上昇を経時的に追跡し、粘度が180ポアズに致した時間を測定して、ウレタン化反応性の指標とした。



9

表 1

No	ポリカーボネートジオール		分子量	水		加 熱		ウレタン化反応性	
	種	類		水分添加方法	量	温度	時間	加熱前	加熱後
1	エチレンカーボネート+1,6-ヘキサジオール系		2100	水を直接添加	0.5部	90℃	4 Hrs	3.9分	7.8分
2	"	"	"	"	"	"	8	"	11.5
3	"	"	"	"	"	"	"	"	3.9
4	"	"	"	水を直接添加	0.5	"	"	"	3.9
5	"	"	2200	"	7.5	140	4	5.7	23.5
6	"	"	"	20℃、相对湿度60%の空気30 $\frac{N}{H}$	10	"	6	"	11.7
7	"	"	"	空気冷却管をはずして開放	0.4	"	"	"	8.5
8	"	"	1900	水を直接添加	7.5	"	3	12.5	20.0
9	"	"	"	"	"	"	6	"	26.5
10	"	"	1970	"	3.0	"	4	15.2	22.4
11	"	"	"	"	"	70	"	"	15.3
12	炭酸ジフェニール+1,6-ヘキサジオール系		2000	"	"	140	"	13.4	19.1
13	炭酸ジメチル+1,6-ヘキサジオール系		2170	"	"	"	"	6.8	10.7

ハ) 発明の効果

本発明によれば、所望するウレタン化反応性を有するポリカーボネートジオールを容易に得ることができ、ポリウレタンを成型材料、接着剤、塗料等として使用している業界において、品質管理、工程管理を容易にするという優れた効果を挙げ得るものである。

特許出願人の名称

東亜合成化学工業株式会社